

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

G03F 7/022

G03F 7/023 G03F 7/004

H01L 21/027

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99803022.8

[43] 公开日 2001年4月11日

[11] 公开号 CN 1291302A

[22] 申请日 1999.12.22 [21] 申请号 99803022.8

[30] 优先权

[32] 1998.12.25 [33] JP [31] 371083/1998

[86] 国际申请 PCT/JP99/07232 1999.12.22

[87] 国际公布 WO00/39639 日 2000.7.6

[85] 进入国家阶段日期 2000.8.17

[71] 申请人 克拉瑞特国际有限公司

地址 瑞士穆滕茨

[72] 发明人 栗崎穗 原田隆正 工藤隆范

武田贵志 福泽纯一

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

代理人 刘激扬

权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 光敏性树脂组合物

[57] 摘要

一种光敏性树脂组合物,其中包含下列组份:(a)一个在其结构中具有1,2-二叠氮基苯醌结构和由两个或更多甲基取代的酚衍生物所组成的亚甲桥结构的光敏剂;(b)一个兼具羟基和羧基的聚合物,或一个具有羟基的聚合物和一个具有羧基的聚合物的结合物;(c)一个可使羟基和羧基交联的交联剂;(d)一种溶剂。这种组合物能形成高透明度的薄膜,而且当将其用作光致抗蚀剂时,能获得具有高对比度的图形。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

# 权 利 要 求 书

1. 一种光敏性树脂组合物，其中包含下列组份：

一个在其结构中具有 1, 2-二叠氮基苯醌结构和由两个或更多甲基取代的酚衍生物所组成的亚甲桥结构的光敏剂；

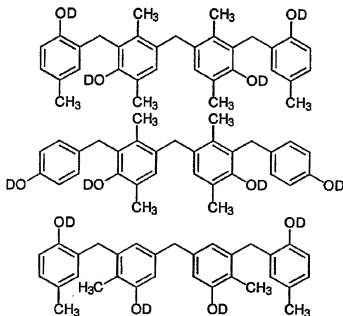
一个兼具有羟基和羧基的聚合物，或一个具有羟基的聚合物和一个具有羧基的聚合物的结合物；

一个可使羟基和羧基交联的交联剂；

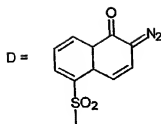
一种溶剂。

2. 根据权利要求 1 的光敏性树脂组合物，其中的上述光敏剂结构中具有由 2~5 个甲基取代的酚衍生物所组成亚甲基桥结构。

3. 根据权利要求 1 的光敏性树脂组合物，其中的光敏剂是选自下列具有化学式(I)，(II)和(III)的化合物：



式中 D 是



或 H，在每个化合物中的至少一个 Ds 不是 H。

4. 根据权利要求 1 的光敏性树脂组合物，其中的具有羟基的聚合物有 10~180 的 OH 值。

5. 根据权利要求 1 的光敏性树脂组合物，其中具有羧基的聚合物有 10~200 的酸值。

6. 根据权利要求 1 的光敏性树脂组合物，其中通过兼有羟基和羧基的单体的聚合作用制得上述聚合物。

7. 根据权利要求 1 的光敏性树脂组合物，其中通过具有羟基的单体和具有羧基的单体的共聚合反应制得上述聚合物。

8. 根据权利要求 1 的光敏性树脂组合物，其中上述聚合物是丙烯酸聚合物或多羟基苯乙烯聚合物。

9. 由光敏性树脂组合物制备保护膜或绝缘薄膜，其组成如下：

一个在其结构中具有 1, 2-二叠氨基萘醌结构和由两个或更多甲基取代的酚衍生物所组成的亚甲桥结构的光敏剂；

一个兼具有羟基和羧基的聚合物，或一个具有羟基的聚合物和一个具有羧基的聚合物的结合物；

一个可使羟基和羧基交联的交联剂；以及  
一种溶剂。

10. 形成图形的方法如下：

(a) 将含有下述组份的光敏性树脂组合物涂敷于基板上：

一个在其结构中具有 1, 2-二叠氮基萘醌结构和由两个或更多甲基取代的酚衍生物所组成的亚甲桥结构的光敏剂；

一个兼具有羟基和羧基的聚合物或一个具有羟基的聚合物和一个具有羧基的聚合物的结合物；

一个可使羟基和羧基交联的交联剂；以及

一种溶剂；

(b) 将涂敷于基板上的光敏性树脂组合物曝光，以在其上面形成图像；并且

(c) 使在基板上已曝光的光敏性树脂组合物显影。

11. 一种用含有下述成份的光敏性树脂组合物制备保护薄膜或绝缘薄膜的用途：

一个在其结构中具有 1, 2-二叠氮基萘醌结构和由两个或更多甲基取代的酚衍生物所组成的亚甲桥结构的光敏剂；

一个兼具有羟基和羧基的聚合物或一个具有羟基的聚合物和一个具有羧基的聚合物的结合物；

一个可使羟基和羧基交联的交联剂；以及

一种溶剂。

# 说明书

## 光敏性树脂组合物

### 发明背景

### 发明的技术领域

本发明涉及一种光敏性树脂组合物。本发明特别涉及一种适用于形成保护薄膜或绝缘薄膜的光敏性树脂组合物，这些薄膜主要应用于半导体装置，平板显示器，液晶装置，特别是滤色器和薄膜晶体管(下文用“TFTs”表示)等。

### 相关技术

通常，酚醛清漆树脂和二叠氨基萘醌的混合物，可作为正性光致抗蚀剂用于制备平板显示器(下文用“FPDs”表示)或半导体装置。然而，用上述混合物所形成的薄膜的透明性有时并不令人满意。当上述膜作为保护薄膜或绝缘薄膜应用于半导体装置、FPDs 或液晶装置的表面上时，这种不令人满意的透明性会导致破坏性。特别是当上述薄膜是用作透光的滤色器或 TFTs 类的装置时，这种不令人满意的透明性会引发一些问题。现有技术中常用的光致抗蚀剂薄膜都不具有充分的透明性，这是由于在光致抗蚀剂中的作为树脂成份的酚醛清漆树脂的性质所造成的。在上述薄膜需要高透明性的情况下，丙烯酸或多羟基苯乙烯(下文用“PHS”表示)树脂已被应用，使其具有更高的透明性。然而，即使在这种情况下，提高透明度也是需要的。

由于丙烯酸或 PHS 型树脂对二苯酮化合物和 1, 2-二叠氨基萘醌的共聚物的相容性较差，后者是用于上述目的光致抗蚀剂中常用的光敏剂，因此，在显影后有时很难得到曝光区与未曝光区之间的高对比率。

通常，既能形成具有充分高透明性的薄膜，又能在显影后使在薄膜中形成的影像具有令人满意的对比度的光敏性树脂组合物仍是需要的。

#### 本发明的简述

本发明的光敏性树脂组合物包含有下列组份：

- (a) 一个在其结构中具有 1, 2-二叠氮基苯醌结构和由两个或更多甲基取代的酚衍生物所组成的亚甲桥结构的光敏剂；
- (b) 一个兼具有羟基和羧基的聚合物，或一个具有羟基的聚合物和一个具有羧基的聚合物的结合物；
- (c) 一个可使羟基和羧基交联的交联剂；
- (d) 一种溶剂。

并且，本发明的目的是提供一种由上述光敏性树脂制成的保护薄膜或绝缘薄膜。

另外，构成本发明的图形的方法如下：

- (a) 将上述光敏性树脂组合物涂敷于基板上；
- (b) 将涂敷于基板上的光敏性树脂组合物曝光，以在其上面形成图像；并且
- (c) 使在基板上已曝光的光敏性树脂组合物显影。

此外，本发明的另一个目的是用上述光敏性树脂组合物制造保护薄膜或绝缘薄膜。

使用本发明的光敏性树脂组合物，就能形成具有高透明性的薄膜。当用本发明的组合物作为光致抗蚀剂时，还能得到具有高对比度的图形。

#### 本发明的详细说明

##### 1. 光敏剂

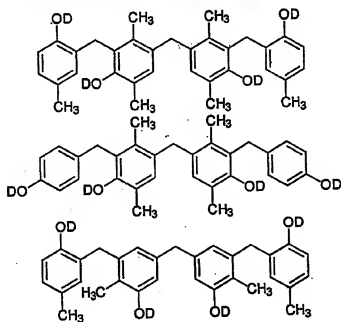
用于本发明的光敏性树脂组合物中的光敏剂的结构中，具有 1, 2-二叠氮基苯醌结构和由两个或更多的甲基取代的酚衍生物所组成的亚甲桥结构。通常，上述甲基取代的酚衍生物

是指其中与酚结构上的碳相连的任何氢被甲基取代的酚衍生物，然而，在本发明中它们还包括没有被甲基取代的化合物，即酚本身。因此，上述由两个或更多的甲基取代的酚衍生物组成的亚甲桥结构可被限定为，其中两个或更多的酚结构与亚甲基相连，且任一个在酚结构上的氢被甲基所取代的结构。

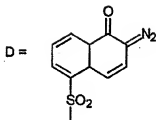
在本发明中，光敏剂的结构中具有两个或更多的甲基取代的酚衍生物，而且在上述结构中的甲基取代的酚衍生物的数量最好是 2~5，并以 4 为宜。

在本发明中，上述光敏剂可以有多个的 1, 2-二叠氮基萘醌结构。只要在光敏剂的结构中至少有一个 1, 2-二叠氮基萘醌结构就够了。然而，该结构也可以任意数量存在，但其最大数量与在由甲基取代的酚衍生物所组成的亚甲桥结构中具有的羟基的数量相等；该数量可以是 1~5，并以 2~4 为宜。

在具备上述条件的光敏剂中，特别优选具有下列化学式的光敏剂应用于本发明的光敏性树脂组合物中。



式中的 D 是



或 H，假定上式中的至少一个 Ds 不是 H。

在具有上述化学式的光敏剂中，最优选其中的 3 或 4 个 Ds 被 1, 2-二叠氮基苯醌磺酸所酯化的光敏剂。

上述光敏剂可以通过甲基取代的酚衍生物的亚甲桥产物与具有 1, 2-二叠氮基苯醌结构化合物之间的缩聚作用制备的；优选使用上述方法制备的聚合物。

任意的甲基取代的酚衍生物和任意的具有 1, 2-二叠氮基苯醌结构的化合物都可以用于上述的缩聚作用，只要它们在缩聚作用时生成一种能用于本发明的光敏性树脂组合物的光敏剂。此外，可以根据传统方法实施上述缩聚反应。

可用于上述缩聚作用的具有 1, 2-二叠氮基苯醌结构的化合物包括 1, 2-二叠氮基苯醌磺酸酯，1, 2-二叠氮基苯醌磺酸酯，1, 2-二叠氮基苯醌磺酰胺和 1, 2-二叠氮基苯醌磺酰胺。

还可以特别提及下列化合物：1, 2-二叠氮基苯醌-4-磺酸苯基酯，1, 2, 1', 2' -二(二叠氮基苯醌-4-磺酰基)-二羧基二苯基，1, 2-二叠氮基苯醌-4-(N-乙基-N-β-萘基)磺酰胺，1, 2-二叠氮基苯醌-5-磺酸环己酯，1, 2-二叠氮基苯醌-5-磺

酸酯, 1-(1, 2-二叠氮基萘醌-5-磺酰基)-3, 5-二甲基吡唑, 1, 2-二叠氮基萘醌-5-磺酸-4'-羟基-二苯基-4"-偶氮- $\beta$ -萘酚酯, N, N-二-(1, 2-二叠氮基萘醌-5-磺酰基)苯胺, 2'-(1, 2-二叠氮基萘醌-5-磺酰氧)-1-羟基蒽醌, 1, 2-二叠氮基萘醌-5-磺酸-2, 3, 4-三羟基二苯酮酯, 1, 2-二叠氮基萘醌-5-(N-二氯化砒酸基)磺酰胺, 1, 2-二叠氮基萘醌-5-磺酸氯化物(2 摩尔)和 4, 4'-二氨基二苯酮(1 摩尔)的缩聚产物, 1, 2-二叠氮基萘醌-5-磺酸氯化物(2 摩尔)和 4, 4'-二羟基-1, 1'-二苯基砒(1 摩尔)的缩聚产物; 以及 1, 2-二叠氮基萘醌-5-磺酸氯化物(1 摩尔)和红柞酚(1 摩尔)的缩聚产物。此外, 根据下列文献: 日本专利第 1953/1962, 3627/1962, 13109/1962, 26126/1965, 3801/1965, 5604/1970, 27345/1970 和 13013/1976 号; 日本专利申请公开第 96575/1973, 63802/1973 和 63803/1973 号; J. Kosar 的文章, 登载在 1965 年第 339~352 页, 美国纽约 John Wiley & Sons 出版社的“光敏性体系”刊物上; W. S. De Forest 的登载在 1975 年(50)的美国纽约 Mc Graw-Hill, Inc. 出版的“光致抗蚀剂”刊物上的文章, 也描述了具有 1, 2-二叠氮基萘醌结构的化合物的应用。(这些文件作为公开的文献被引述。)

适用于上述缩聚作用的甲基取代的酚衍生物的亚甲桥产物可以包括: 双对甲酚-双-2, 5-二甲苯酚, 双酚-双-2, 5-二甲苯酚和双对甲酚-双邻甲酚等。

如果需要, 可以持两个或更多的上述光敏剂一起结合使

用。此外，未包括在上述举例的光敏剂也可以与上述的光敏剂一起结合使用，但以不损害本发明的效果为限。

上述光敏剂在本发明的光敏性树脂组合物中的百分比含量，相对于光敏性树脂组合物中的聚合物重量，占 3~50%，并以 5~35% 为宜。在上述范围内使用光敏剂，可得到充分高的光敏性及令人满意的分辨度。

## 2. 聚合物

本发明的光敏性树脂组合物包含一个作为其粘合剂的碱溶性的聚合物。

在本发明的第一个实施例中，该光敏性树脂组合物包含一个作为碱溶性聚合物的兼有羟基和羧基的聚合物，任何一个上述类型的聚合物都可用于本发明的光敏性树脂组合物，然而，该聚合物的 OH 值最好是 10~180，并以 50~120 为宜；该聚合物的酸值最好是 10~200，并以 30~150 为宜。

此外，适用于本发明的光敏性树脂组合物的聚合物最好是一个丙烯酸或多羟基苯乙烯聚合物，上述聚合物可由一个作为单体的丙烯酸衍生物或羟基苯乙烯衍生物制得。

上述聚合物可以通过一个不饱和的，含有羟基的单体(A1)和一个含有羧基的单体(A2)的共聚合作用制得，或通过一个兼有羟基和羧基的单体(A)的均聚合作用制得，需要时，不同于上述单体的单体(B)也可以参与共聚合作用。

上述具有羟基的单体(A1)包括羟基苯乙烯衍生物，(甲基)

丙烯酸羟基烷基酯衍生物，以及乙烯醇衍生物等。这种单体的具体实施例包括羟基苯乙烯，(甲基)丙烯酸羟基甲基酯，(甲基)丙烯酸-2-羟基乙基酯，(甲基)丙烯酸-2-羟基丙基酯，以及乙烯醇等。

这里必须注意到上述(甲基)丙烯酸酯表示丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，而(甲基)丙烯酸表示丙烯酸和甲基丙烯酸。

上述含有羧基的单体(A2)包括 $\alpha$ ， $\beta$ -烯的不饱和羧酸衍生物，在本发明中，上述羧基是一个从任何一个一元羧酸，二羧酸，二羧酸的单酯，酸酐和二羧酯的二元酸，衍生的基团。这些化合物的具体实施例包括丙烯酸，甲基丙烯酸，丁烯酸，马来酸，富马酸，柠康酸，中康酸，衣康酸，马来酸-甲基酯，富马酸-甲基酯，柠康酸-乙基酯，马来酸酐，衣康酸酐，马来酸-乙基酯，富马酸-乙基酯，衣康酸-乙基酯，马来酸二乙基酯，富马酸二乙基酯和衣康酸二乙基酯等。

兼有羟基和羧基的单体(A)的实施例包括羟基烷基(甲基)丙烯酸，特别是 $\beta$ -氧(甲基)丙烯酸等。

必要时，可以适用任意的单体，例如单体(B)，与上述的单体进行共聚作用，并以不会因此损害本发明的效果为限定，这类单体包括苯乙烯衍生物，(甲基)丙烯酸酯衍生物(例如(甲基)丙烯酸烷基酯，(甲基)丙烯酸环烷基酯，(甲基)丙烯酸芳基酯等)，单烯类不饱和化合物以及共轭的二烯烃等，上述单体的具体实施例包括苯乙烯， $\alpha$ -或 $\beta$ -甲基苯乙烯，邻-，间-或对-甲基苯乙烯，对甲氧基苯乙烯，(甲基)丙烯腈，氯乙烯，

1, 1-二氯乙烯, (甲基)丙烯酸酰胺, 醋酸乙烯酯, (甲基)丙烯酸甲基酯, (甲基)丙烯酸乙基酯, 正、仲或叔丁基(甲基)丙烯酸酯, (甲基)丙烯酸异丙基酯, (甲基)丙烯酸环己酯, (甲基)丙烯酸-2-甲基环己酯, (甲基)丙烯酸苯基酯, (甲基)丙烯酸苄基酯, 1, 3-丁二烯, 氯丁二烯, 异戊二烯, 以及二甲基丁二烯等。

本身含有羟基和/或羧基的单体已举例证明是适用于制备本发明所用的聚合物的单体, 然而, 上述聚合物也可以通过某些单体的共聚作用或均聚作用制备的, 其中该单体的羟基和/或羧基是被一个保护基所保护的。因此, 其制备过程是先制出聚合物, 然后去除保护基, 以最终地得到所希望的含有羟基和/或羧基的聚合物。在这种情况下, 这类能提供羧基或羟基的单体可以作为单体(B)加于使用。例如, 可以通过甲基丙烯酸甲基酯共聚物的水解作用制备含有羧基的共聚物。

在本发明的第二个实施例中, 光敏性树脂组合物包含作为碱溶性聚合物的一个含有羟基的聚合物和一个具有羧基的聚合物, 任一个含有羟基的聚合物和任一个含有羧基的聚合物可以一起结合使用在本发明的第二种光敏性的树脂组合物。然而, 含有羟基的聚合物的 OH 值最好等于 10~180, 并以 50~120 为宜, 含有羧基的聚合物酸值最好是 10~200, 并以 30~150 为宜。

这些聚合物可以通过单体的聚合作用制得的, 这些单体可

以用于制备上述用于光敏性树脂组合物的聚合物。也就是说，一个含有羟基的聚合物可以通过上述含有羟基的单体(A1)的均聚作用制得的，或通过单体(A1)和上述单体(B)的共聚作用制得的；一个含有羧基的聚合物可以通过上述含有羧基的单体(A2)的均聚作用制得的，或通过单体(A2)和单体(B)的共聚作用制得。

对于本发明的光敏性树脂组合物的聚合物的分子量并没有专门的限定，然而，该聚合物的重量平均分子量通常为5,000~100,000，并以5,000~40,000为宜。

在本发明的第一或第二光敏性树脂组合物中，可以一起结合使用两个或更多的树脂组合物。此外，根据需要还可以将不是上述树脂组合物的聚合物加入到该树脂组合物中。

本发明的光敏性树脂组合物中的聚合物含量，相对于该光敏性树脂组合物的总量，占3~80%，并以10~35%为宜。如果聚合物含量在上述范围内，在显影以后可获得足够硬化的薄膜。以及显影之后可获得令人满意的高的对比度。

### 3. 交联剂

本发明的光敏性树脂组合物包含交联剂，该交联剂使存在于所用的聚合物中羟基与羧基相交联，通常是在显影之后，在后烘烤过程(将在下文详述)中进行交联反应，经该交联作用使本发明的光敏性树脂组合物最终硬化，使薄膜具有充分的高强度。

上述交联剂可以使用常规的交联剂，例如，环氧型，异氰酸盐型，(苯)酚型或胺型的交联剂，以及酸酐类。

上述交联剂的具体实施例包括：双酚丙酮二缩水甘油醚，(苯)酚醛漆清漆环氧树脂，甲(苯)酚醛漆清漆环氧树脂，三缩水甘油基异氰脲酸酯，四缩水甘油基二氨基二亚苯基，四缩水甘油基间二甲苯二胺，四缩水甘油基-1, 3-双(氨基乙基)环己烷，四苯基缩水甘油基醚乙烷，三苯基缩水甘油基醚乙烷，双酚六氟乙酰二缩水甘油醚，1, 3-双(1-(2, 3-环氧丙氧基)-1-三氟甲基-2, 2, 2-三氟甲基)苯，4, 4-双(2, 3-环氧丙氧基)八氟二苯基，三缩水甘油基对氨基(苯)酚，四缩水甘油基间二甲苯二胺，2-(4-(2, 3-环氧丙氧基)苯基)-2-(4-(1, 1-双(4-(2, 3-环氧丙氧基)苯基)乙基)苯基)丙烷，以及1, 3-双(4-(1-(4-(2, 3-环氧丙氧基)苯基)-1-(4-(1-(4-(2, 3-环氧丙氧基)-苯基)-1-甲基乙基)苯基)乙基)苯氧基)-2-丙醇等。

通常使用单一的交联剂，如果需要还可以一起结合使用两个或更多的交联剂。

#### 4. 溶剂

在本发明的光敏性树脂组合物中还使用了溶剂，以使用该溶剂溶解前述的光敏剂，聚合物，交联剂以及其它需要时加入的组份。任一有目的溶剂都可用做上述溶剂。通常使用乙二醇醚，溶纤剂酯，芳香烃，酮，丙二醇及酯类等。

有用有机溶剂的具体实施例包括丙二醇甲基醚，丙二醇乙基醚，丙二醇丙基醚，丙二醇叔丁基醚，二丙二醇甲基醚，

二丙二醇丙基醚，三丙二醇甲基醚，丙二醇甲基醚乙酸酯，二丙二醇甲基醚乙酸酯，乙二醇乙基醚，乙二醇甲基醚，乙二醇丁基醚，乙二醇异丙基醚，乙二醇正丁基醚，二乙二醇甲基醚，二乙二醇乙基醚，二乙二醇丁基醚，二乙二醇乙基醚，二乙二醇丁基醚，二乙二醇二甲基醚，二乙二醇二乙基醚，二乙二醇一乙酸酯，二乙二醇一乙基醚乙酸酯，丙二醇苯基醚，丙二醇乙基醚乙酸酯，三乙二醇丁基醚，溶纤剂乙酸酯，甲基溶纤剂乙酸酯，乙基溶纤剂乙酸酯，3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯，3-甲基-3-甲氧基丁醇，乳酸乙酯，乳酸甲酯，乳酸丁酯，乳酸戊酯，乙酸丁酯，甲酸戊酯，乙酸异戊酯，乙酸异丁酯，乙酸甲氧基丁酯，丙酸丁酯，乳酸异丁酯，乳酸丁酯，丙酮酸乙酯，甲苯，二甲苯，甲基乙基酮，以及环己酮。

上述溶剂可以单独使用或以两个或更多的相结合方式加以使用。

#### 5. 光敏性树脂组合物

本发明的光敏性树脂组合物可以如下述制备，即把上述的光敏剂，聚合物和交联剂以及其它需要时的添加剂，如表面活性剂，碱溶解促进剂，碱溶解抑制剂与抗氧化剂加入并溶解在溶剂中。这些组份可以任意顺序加入到溶剂中。此外，也可以预先分别将上述各自组份溶解在不同的溶剂中，然后在使用时再将上述生成的各溶液相混合，从而制备出上述光敏性树脂组合物。虽然在将上述组份溶解在溶剂时往往需要

搅拌，然而也可以采用其它措施，如超声波并伴随搅拌。

可用任一常规方法将本发明的光敏性树脂组合物涂敷在底物的表面上。特别是可以采用喷涂法，滚轧涂法，自旋涂法，浸渍涂法，幕涂法等涂敷本发明的光敏性树脂组合物。对于欲用本发明的光敏性树脂组合物涂敷的底物并没有专门的限定。适用的底物的实施例包括半导体装置，滤色器，TFTs，玻璃，玻璃滤器，黑底物，各种聚合物(如聚酰亚胺，聚酰胺，聚乙烯，丙烯酸树脂等)，四氮化三硅，金属氧化物(二氧化钛，氧化硅，三氧化二铬，钽钛的氧化物等)与金属(如铝，铜等)。

通常，首先将本发明光敏性树脂组合物涂敷在底物上，然后进行预烘烤。该预烘烤的作用在于除掉在该底物上形成的光敏性树脂组合物薄膜中含有的全部或部分溶剂。经上述处理后，该光敏性树脂组合物薄膜就固定在底物上，使得在随后的曝光和显影处理时该薄膜不会从底物上分离。可以在任一条件下实施上述预烘烤处理。只要能达到上述目的即可。然而，通常是在 50~120℃将光敏性树脂组合物薄膜加热烘烤 30 秒至 2 分钟。

在预烘烤处理后，将上述粘贴在底物上的光敏性树脂组合物薄膜放在光化射线中曝光，该射线具有可使光敏剂感光的波长。通常用其波长为 250~500 纳米的紫外线作为光化射线。最好使用水银灯发射的 i 线或 g 线作为上述紫外线，并以 i 线为宜。此外，要控制曝光时所用的光能量，以便在曝光区中能进行完全的交联化反应，其能量通常是 10~500mJ/cm<sup>2</sup>。

可用常规方法实施曝光，例如通过光掩蔽，采用步进器的扫描曝光等。

通常，把曝光过的光敏性树脂组合物薄膜用碱溶液显影，通过显影，可除去在光敏性树脂组合物薄膜上被光化射线曝光过的区域，并获得正性影像。在这里可使用适用于光致抗蚀剂显影的任一常规的显影剂。通常，使用无机碱化合物的水溶液，伯胺，仲胺，叔胺，醇胺或季铵盐的水溶液。尤其使用氢化四甲铵(下文统称 TMAH)，氢氧化钾，氢氧化钠，碳酸钠，硅酸钠，氨水，乙胺，正丙胺，二乙胺，二正丙胺，三乙醇胺，二甲基乙醇胺，四甲基铵，四乙基铵或胆碱的水溶液。此外，需要时还可以向上述显影剂中加入任一下述添加剂，如水溶性有机溶剂(特别是甲醇、乙醇等)，表面活性剂等。

通常，将经显影过的光敏性树脂组合物薄膜进行后烘烤处理。该后烘烤处理的目的是通过对显影后仍留在底物上的光敏性树脂组合物薄膜的加热处理，获得足够硬化的具有所希望形状的正性影像。上述后烘烤处理可以在任意条件下进行，只要能获得上述目的即可。然而，在上述后烘烤处理中，通常将光敏性树脂组合物薄膜置于 100~250℃ 中，加热 30 分钟至 2 小时。

前面我们已描述了用根据本发明的光敏性树脂组合物形成正性影像的普通方法。除了包括在本方法中的上述处理过程之外，还可以选用通常适用于处理光致抗蚀剂的处理过程，

例如对光敏性树脂组合物薄膜的洗涤和干燥处理过程。

通过上述方法，用本发明的光敏性树脂组合物所组成的薄膜，具有特别高的透明性。此外，在该薄膜中所形成的影像或图形具有令人满意的高对比度。因此，用本发明的光敏性树脂组合物所形成的薄膜可以应用于与普通光致抗蚀剂薄膜相似的情况。此外，根据其优点，这些薄膜可用做半导体装置，液晶装置，FPDs 等的保护性绝缘薄膜，而且还可用做滤色装置的保护薄膜，以及用做 TFTs 的保护薄膜或绝缘薄膜。

用下列实施例进一步描述本发明，下列实施例仅用于描述本发明但并不构成对本发明的限定。

## 实施例

### 1. 测评对比度

把表 1 中所示的每个光敏剂与丙烯酸树脂(PB2008，由日本 Mitsubishi Rayon Co., Ltd.制造，即并有羟基和羧基的树脂)，交联剂(Corionate 2513，由日本 Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.制造，即异氰酸酯交联剂)和溶剂(丙二醇甲基醚乙酸酯)相混合，搅拌该混合物以制备如实施例 1 和比较实施例 1 的光敏性树脂组合物。此外，只把丙烯酸树脂溶解于溶剂中，并不加入任一光敏剂，由此获得如比较实施例 2 的树脂组合物。

表 1

实施例 1 甲基取代的酚衍生物的亚甲桥产物和二叠氨基萘醌单体的缩聚合产物("NK240", 日本 Nippon Zeon Co., Ltd.制造)

比较实施例 1 二苯甲酮单体和二叠氨基萘醌单体的缩聚合产物(4NT-350, 日本 Toyo Gosei 公司制造)

比较实施例 2 (没有用光敏剂)

把上述制备的各个树脂组合物, 通过用自旋机实施的自旋涂敷方法, 分别涂敷在 4 英寸的硅片上, 以获得具有 20, 000 埃厚度的薄膜。然后将上述涂了树脂组合物的薄膜放置于一个加热板上, 并在 100℃中预烘烤 1 分钟。测定各个光敏性树脂组合物薄膜的厚度。

其次, 用一个光刻器将上述光敏性树脂组合物薄膜以 200mJ/cm<sup>2</sup>曝光, 然后用浸渍方法, 在 0.238%的 TMAH 水溶液的显影剂中使其显影。在干燥该薄膜后, 测定各个薄膜上的曝光区中的厚度, 以测算薄膜厚度的减少。此外, 用相同的方法把未曝光的各个光敏性树脂组合物薄膜进行显影, 并测定在未曝光区域中的薄膜厚度的减少。其结果显示于表 2 中。

表 2 显影后薄膜厚度的降低(单位: 埃)

	未曝光区域	曝光区域
实施例 1	200	20,000
比较实施例 1	8,000	20,000
比较实施例 2	10,000	10,000

在表 2 所示的结果表明: 根据本发明的光敏性树脂组合物(实施例 1), 其中把甲基取代的酚衍生物的亚甲桥产物和二叠氮基苯醌的缩聚合产物用做光敏剂, 在未曝光区造成小的薄膜厚度的降低, 而在曝光区造成大的薄膜厚度的降低, 以致于在用该组合物制成的薄膜中可形成具有高对比度的图形。

## 2. 透明度的测评

作为对照, 可按上述实施例的相同方法制备光敏性树脂组合物, 但所用的树脂是酚醛清漆树脂(ALNOVAL 429, 由 Clariant GmbH 制造), 且所用的光敏剂是二苯甲酮单体和二叠氮基苯醌单体的缩聚合产物, 或甲基取代的酚衍生物的亚甲桥产物和二叠氮基苯醌单体的缩聚合产物。

用自旋机将上述制得的各光敏性树脂组合物自旋涂敷在 4 英寸硅片上, 形成其厚度为 20,000 埃的薄膜。然后将上述涂过该组合物的硅片放置在一个加热板上, 并在 100℃中预烘烤 1 分钟。此后, 不经过曝光就按上述实施例的相同方法将上述预烘烤过的薄膜进行显影。然后用一个光刻器以约 200mJ/cm<sup>2</sup> 将上述显影过的硅片曝光, 并在 220℃中烘烤 1 小时。

用普通方法测定出该光敏性树脂组合物薄膜的透射率是400~800 纳米。这两部分薄膜的透射率都约在 90%。相反，实施例 1 的光敏性树脂组合物的透射率(经烘烤后)却超过 95%。该实验结果表明，根据本发明的光敏性树脂组合物可形成具有高透明度的薄膜。